

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 3, 1977

DERWENT-ACC-NO: 1978-05647A

DERWENT-WEEK: 197803

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Powder rubber prodn. - involves mixing rubber latexes with carbon black slurry, adding salt coagulating agent and adding further carbon black and latexes

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI CHEM IND LTD

CODE

MITU

PRIORITY-DATA: 1976JP-0061809 (May 28, 1976)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	JP 52145486 A	December 3, 1977		000	
<input type="checkbox"/>	JP 82015601 B	March 31, 1982		000	

INT-CL (IPC): B29H 1/00; B29H 19/00; C08C 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52145486A

BASIC-ABSTRACT:

Powder rubbers are produced by (a) mixing 100 pts. wt. rubber latexes (e.g. butadiene, butadiene-styrene) with 30-200 pts C black, aq. slurry (slurry concn. 4-15, (6-10)%), opt. oils (e.g. aroma oil, naphthene oil, paraffin oil); (b) adding salt coagulating agents (e.g. CeCl_2 CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCO_2) to the mixt. to form coagulated fine (<5mm) mixt. contg. rubbers and carbon black (referred to as crumb); (c) adding rubber latexes and C black aq. slurry to the crumb in mixing rates of 100 pts wt. of rubber component to 100-800 pts. wt. of C black such that the amt. of carbon black added exceeds that of carbon black added in the first step, and (d) treating the mixt. obtd. in the third step in the presence of salt coagulating agents. Treated crumb is sepd. from the coagulation mother liquid and dried.

The powder rubbers thus obtd., when compressed at the time of storage and transport, are free from blocking.

TITLE-TERMS: POWDER RUBBER PRODUCE MIX RUBBER LATEX CARBON BLACK SLURRY ADD SALT COAGULATE AGENT ADD CARBON BLACK LATEX

DERWENT-CLASS: A12

CPI-CODES: A07-B01; A08-R03; A08-S; A11-A03; A11-A04; A12-S09;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0037 0060 0206 0211 0221 0229 2310 2312 2331 2335 2380 2504 2541
2656 1093 1100 0306 1095 0028 0376

Multipunch Codes: 011 03- 032 06- 075 117 122 123 15- 18- 307 317 318 323 342 392
393 397 402 403 42- 436 546 597 688 011 03- 032 034 055 056 06- 075 117 122 15- 18-
27& 307 317 318 323 342 392 393 397 402 403 42- 436 546 597 011 03- 032 034 06- 072
074 075 076 117 122 15- 18- 27& 307 317 318 323 342 392 393 397 402 403 42- 436 546
597

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

①日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭52—145486

⑤Int. Cl.².
B 29 H 19/00

識別記号

⑥日本分類
25(7) D 0

庁内整理番号
7179—37

④公開 昭和52年(1977)12月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

④粉末ゴムの製造方法

⑦発明者 中島誠

東京都大田区本羽田三丁目15番
16号

②特 願 昭51—61809

②出 願 昭51(1976)5月28日

⑦発明者 山脇武
平塚市真田557番地の13

同 内田孝憲
相模原市横山一丁目4番14号

⑧出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号

⑨代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称 粉末ゴムの製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ゴムラテックスおよびカーボンブラック水スラリーを、ゴム成分100重量部あたりカーボンブラック30～200重量部の割合で混合する第1工程、

第1工程で得られた混合物に塩凝固剤を加えてゴムおよびカーボンブラックを含有する微細混合物(以下、これを「クラム」という。)を凝固させる第2工程、

第2工程で得られたクラムに、ゴムラテックスおよびカーボンブラック水スラリーを、ゴム成分100重量部あたりカーボンブラック100～800重量部であつて、かつ前記第1工程での混合割合よりもカーボンブラックを多い割合で添加混合する第3工程、

第3工程で得られた混合物を塩凝固剤の存在下に処理する第4工程、
および

第4工程で得られた処理クラムを凝固母液より分離し乾燥する第5工程、

を含むことを特徴とする粉末ゴムの製造方法。

- (2) 第1工程において、オイルを混合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は粉末ゴムの製造方法に関するものである。詳しくは、ゴムラテックスおよびカーボンブラック水スラリー混合物(以下、カーボンブラックを「CB」と略記することがある。)の塩による凝固物を、塩の存在下、ゴムラテックスおよびCB水スラリーからなるCB高配合混合物で処理することにより、粉末ゴムの粘着性を防止する方法に関するものである。

ゴムラテックス、オイルエマルジョンおよびCB水スラリー混合物を凝固させ、脱水・乾燥してブロック状のゴムを得、これをプレスしてボール状に成形し、ポリエチレンフィルムなどで包装して製品化する方法は工業的に既に実施

されている。そして、かかる方法では、脱水時および乾燥時にゴムが粘着し、ブロック化を起し、さらに貯蔵・運搬時などにもブロック化するために、ペール状としてポリエチレンフィルムなどで包装する方式がとられているのである。

そして、かかるペール状ゴムをタイヤ製造工場などのゴム加工工場で使用するに当つては、ゴムの自動計量化などの目的でこのペールを細断しなければならない。したがって、この種のゴムが粉末ゴムの形態で供給されるようになれば、ゴム加工工場における細断の手間がはぶけて、自動計量が容易となるばかりでなく、粉末ゴムに硫黄、老化防止剤、加硫促進剤その他のゴム用配合剤をドライブレンドして押出機に直結させることができ、ゴム製品製造工程を大幅に短縮することが可能となるから、原料ゴムの粉末化は工業的に大きな意義がある。

従来、ゴムの粉末化方法としては、ゴムの粘着を防止するために粘着防止剤の添加等の処理を行なうことが考えられ、これまでに樹脂質ビ

ニル芳香族重合体粉末処理によるSBRの非炭素性粒状化、滑石による表面被覆、金属塩あるいは金属酸化物との混合による粘着防止、粉末ポリエチレン、ポリプロピレン等によるドライ・コーティングによる粘着防止などの例がある。しかしこれら粉末化技術は、粉末処理に際して粉塵が生じるとか、あるいは付着量が比較的多量に必要となり、ゴム物性に悪影響を与える等の種々の問題がある。

また、未反応ゴムラテックスを含有するクラムスラリーにCB水スラリーを加えて処理することにより、クラムの粘着防止をはかる方法が知られている。(USP 3,747,605) しかしながらこの方法においては、未反応ゴムラテックスの残存量を正確に制御することがむずかしく、またCB水スラリーの使用量に制限があり、安定的に粘着防止をはかることが困難である。

本発明者らは、ゴムラテックスとCB水スラリーとの混合物、および必要に応じてこれにさらに適当なオイルを添加したものから粉末ゴムを

有利に製造する方法について種々研究を行なつた。その結果、ゴムおよびCBを含有する混合物の製造において、凝固時に形成されたクラムの形状をそのまま維持しながら、該クラムよりもCB高配合のゴムおよびCB混合物を該クラムの表面に凝固させて被覆することにより、粉末ゴムの粘着性が防止できることを見出した。

すなわち本発明は、

ゴムラテックスおよびカーボンブラック水スラリーを、ゴム成分100重量部あたりカーボンブラック30～200重量部の割合で混合する第1工程、

第1工程で得られた混合物に塩凝固剤を加えてゴムおよびカーボンブラックを含有する微細混合物(以下、これを「クラム」という。)を凝固させる第2工程、

第2工程で得られたクラムに、ゴムラテックスおよびカーボンブラック水スラリーを、ゴム成分100重量部あたりカーボンブラック100～800重量部であつて、かつ前記第1工程で

の混合割合よりもカーボンブラックを多い割合で添加混合する第3工程、

第3工程で得られた混合物を塩凝固剤の存在下に処理する第4工程、および

第4工程で得られた処理クラムを凝固母液より分離し乾燥する第5工程、

を含むことを特徴とする粉末ゴム製造法である。

次に本発明を詳細に説明する。

まず本発明の第1工程においては、ゴムラテックスに塩凝固剤を加えてクラムを凝固させる。かかるゴムラテックスとしては、ブタジエン、ブタジエン-スチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ブタジエン-イソブレン、イソブレン、クロロブレン、ビベリレン(1,3-ペンタジエン)、2,3-ジメチルブタジエン、ノックロブタジエンなどの単量体、または単量体混合物を乳化重合させることにより容易に得られる。とくに汎用ゴムとして用いられるブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムま

たはクロロブレンゴムのラテックスが好ましい。場合によつては、天然ゴムラテックス、溶液重合によつて得られたゴム溶液あるいは回収された固形ゴムを原料として、これをカルボン酸塩、石けん等の乳化剤によつて水中に再び、あるいは新たに乳化させたものも、本発明のゴムラテックスとして使用することができる。

C B水スラリーとしては、種々のC Bを水性スラリーとしたものが使用できる。C Bを水スラリー化する方法としては、コロイドミル、ラヂオポンプ等によりC Bを水中にできるだけ均一に微粒子として分散する方法が好ましい。スラリー濃度としては4~15%、好ましくは6~10%が選択される。

ゴムラテックスおよびC B水スラリーの混合割合は、ゴムラテックス中のゴム分に対してC B 30~200 PHRであり、好ましくは30~100 PHRである。ゴムラテックスおよびC B水スラリーの混合は、凝固槽内において行なえば充分であるが、あらかじめ予備混合した後、

られたゴムラテックスおよびC B水スラリーからなる混合物に塩凝固剤を加えてクラムを凝固させる。かかる塩凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の多価金属塩があげられるが、実用上からは塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の水溶性の大きな金属塩が好ましい。その使用量は、ゴムラテックス中の乳化剤、例えば脂肪酸石けんと反応して乳化作用を消滅させるに足る量以上、すなわちラテックス中の乳化剤と当量以上であればよい。

なお、本発明にいう塩凝固剤は多価金属塩であつて、ゴムラテックスのクリーミング剤として使用されることのある1価金属塩とは区別されるものである。

また、塩凝固剤と共にポリエチレン、ポリアミン、ポリイミン、ポリアクリルアミド等の水

凝固槽内へ導入する方法は、ゴムラテックスのクリーミングとして有効である。なお、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの1価金属塩を添加することも、ゴムラテックスのクリーミングとして凝固操作を安定化する意味で有効である。

上記第1工程におけるゴムラテックスとC B水スラリー混合物には、さらにオイルを適宜に混合しておくのが好ましい。かかるオイルとしては、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどの、通常、ゴムの伸展油として、使用されるものが好ましい。オイルはカルボン酸塩石けんを用いて水性乳化液としてゴムラテックスに添加するのが好ましい。オイルの添加量は100 PHR以下、好ましくは10~80 PHRで添加される。オイルを混合する場合、混合しない場合よりC Bをいく分多目に添加することができる。また、必要に応じて、さらに亜鉛華、ステアリン酸、イオウ、加硫促進剤、老化防止剤等を適宜使用することもできる。

本発明の第2工程においては、第1工程で得

溶性高分子化合物を凝固助剤として適宜併用することができる。しかし、上記のような凝固助剤のみを使用したときには、粉末ゴムのブロック化を起すばかりでなく、C Bは完全には凝固せず、凝固母液中に遊離のC Bが残り、母液が黒色不透明化し、廃液の処理に余分の手間と費用がかかる。

上述のようにして塩凝固剤を添加すると、ゴムとC B、および場合により添加されているオイルはそれらの混合物の微細粒子、すなわちクラムとして凝固してくる。このクラム粒子の大きさは粒径5 μ 以下、好ましくは約1 μ 以下のものである。そして本発明の製法により得られる粉末ゴムは、この程度の粒径を有するものである。

本発明の第3工程においては、第2工程で得られたクラムに、ゴムラテックスおよびC B水スラリーを、C B 100~800 PHRであつて、かつ前記第1工程での混合割合よりもC Bを多い割合で添加混合する。

C B 高配合混合物によつて被覆されたクラムは、戸過、水洗、さらに戸過するなどの常套手段で後処理する。戸過に際しては、フルイ、金網、回転板状フィルター、スツチエ、遠心分離機等の公知の戸過装置を採用できる。

その後、乾燥させれば、製品の粉末ゴムとなる。この粉末ゴムは、その乾燥時にブロック化を起こすおそれがないので乾燥はロータリードライヤー、流動層乾燥機、振動乾燥機、気流乾燥機、伝導加熱型乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機等の公知の乾燥装置を採用できる。

なお、本発明の第1および第2工程並びに第3および第4工程は同時に行なわれ得る工程であり、また第1～第5工程は連続工程として接続することが好ましいが、必ずしもそれ限定されるものではない。さらに本発明は第1～第5工程を含むことを特徴とするものであり、それ以外の工程を付加することを排除するものではない。たとえば、第1→第2→第3→第4→第3→第4→第5工程のように、第3および第

4工程を追加的に付加することにより、さらに良好な粉末ゴムを製造することもできる。

本発明方法による製品粉末ゴムは、その貯蔵・運搬時に、粉末ゴムの自重により圧縮されることになるが、本発明の製品粉末ゴムはかかる貯蔵時や運搬時における圧縮によつてもブロック化を起すおそれがない。また、この粉末ゴムはゴムおよびC B、場合によつてはオイルにより構成される混合物で、粉末化防止の被覆処理のため添加される物質も、従来のゴム粉末化方法での添加物質とは異なり、該ゴム構成物質と同じもののみを用いて良好な結果が得られる。この点に本発明の最も大きな特徴がある。さらに、本発明による製品粉末ゴムは、工業的に大量生産が可能であり、ゴムおよびC B混合物の製造工場にある既設の設備で容易に製造可能である。

つぎに、実施例および参考例をあげて説明することにする。これらの例における部および%は特に付記しない限り、重量部および重量%で

ある。また、これらの例における乾燥後の粉末ゴムのブロック化の試験はつぎの方法によつた。

内径35mmのシリンダー内に15gの粉末ゴムを加え、0.25kg/cm²の荷重を加え、5分間放置した後、荷重およびシリンダーを除き、得られた粉末ゴム成形体の上に種々の重さの重りをのせ、粉末ゴム成形体がくずれる時の荷重をもつて、ブロック化の程度を評価した。すなわち、荷重を加えないで形がくずれた場合を0、荷重100gを加えた時に形がくずれた場合を1、荷重200gの同じ場合を2（以下同様）とした。

実施例1

SBRラテックス（重量比でステレン/ブタジエン＝23/77、ゴム分22.5%）169gに、8% C B（商品名ダイアブラックSH、三菱化成工業株式会社製）水スラリー313g、およびアロマオイル35gをトール油石けんで乳化したオイルエマルジョン36gを、攪拌機付きの20容量の槽内に加え、3分間攪拌後、5

%塩化カルシウム水溶液5mlを添加し、クラムを生成させた。（C B 44 PHR 含有）

上記クラムを含有する凝固混合物スラリー液に、SBRラテックス（上記と同一）9gおよびC B水スラリー（上記と同一）100gのゴム-C B混合物を添加し、15分間攪拌して、C B 400 PHRのC B高配合混合物を上記クラム表面に凝固させた。

かくして得られた処理クラムを戸過、水洗したのち乾燥器で80℃、3時間乾燥して粉末ゴムを得た。乾燥中、処理クラムがブロック化することとはなかつた。得られた粉末ゴムのブロック化性評価は3であり、優れた粉末ゴムであつた。生成粉末ゴムの組成は、C B 83 PHR、オイル 63 PHRである。

実施例2

実施例1において、第二次凝固時に、SBRラテックス9gおよびC B水スラリー100gの混合物（C B 400 PHR）を添加する代りに、まずSBRラテックス4.5gおよびC B水スラリ

－40gのゴム－CB混合物を添加し、CB
J20 PHRのCB高配合混合物をクラム表面に
凝固させた。ついで、さらにSBRラテックス
4.5gとCB水スラリー40gのゴム－CB混
合物を添加し、CB480 PHRのCB高配合混
合物を該クラム表面に凝固させた。すなわちク
ラムは、CB高配合混合物で2層被覆されたこ
とになる。

それ以外は実施例1と同様にして粉末ゴムを
製造した。粉末ゴムのブロック化性評価は0で
あつた。これは、この粉末ゴムが少なくとも5
mの高さで貯蔵されたときでもブロック化しな
いことを示すものである。

実施例3

実施例1において、第二次凝固時に、SBRラ
テックス9gおよびCB水スラリー100gの
混合物（CB400 PHR）を添加する代りに、
SBRラテックス4.5gおよびCB水スラリー
16.3gのゴム－CB混合物を2度添加し、C
B130 PHRのCB高配合混合物をクラム表面

に凝固させ、該クラムを2層被覆した。

それ以外は実施例1と同様にして粉末ゴムを
製造した。粉末ゴムのブロック化性評価は5で
あつた。

実施例4～6

PBRラテックス（ポリブタジエンゴムラテ
ックス、ゴム分23%）、

NRラテックス（天然ゴムラテックス、^{あぶ}
ーニー粘度 $ML_{1+4} = 91$ 、ゴム分32%）、³

NBRラテックス（ニトリル・ブタジエンゴ
ムラテックス、アクリロニトリル／ブ
タジエン=32/68、ゴム分22.5%）

を使用し、その他の条件は実施例1と同様
にして粉末ゴムを製造した。結果を第1表にま
とめて示した。

第 1 表

実施例		4	5	6
クラ製造 の条件	ラテックス	PBR	NR	NBR
	ゴム(g)	38	38	36
	CB(g)	20	20 *3	20 *4
	CB(PHR)	53	53	56
	オイル(g)	20	4	0
	オイル(PHR)	53	10.5	0
被覆 処理条件	ゴム(g)	2.0	2.0	4.0
	ゴム(%) ^{*1}	5.3	5.3	11.1
	CB(g)	10	8	16
	CB(PHR)	500	400	400
	CB(%) ^{*2}	33	29	44
粉末 ゴム	組成			
	CB(PHR)	75	70	90
	オイル(PHR)	50	10	0
	ブロック化性評価	4	2	1

*1 ゴム(%)とは、クラムの製造に使用されたゴム(例)に対する
被覆ゴム(例)の割合である。

*2 CB(%)とは、全CB(例)に対する被覆層中のCB(例)の割合
である。

*3 CBとして、ダイアブラック I グレードを使用した。

*4 CBとして、ダイアブラック O グレードを使用した。

実施例7

実施例1において、凝固混合物スラリー液に
CB高配合混合物を直接に添加する代りに、第
一次凝固後クラムを戸過、水洗した後、再び攪
拌機付き24容量の槽内に入れ、ついで、SBR
ラテックス9gおよびCB水スラリー100g
のゴム－CB混合物を添加し、さらに5%塩化
カルシウム水溶液2mlを加え15分間攪拌して、
CB400 PHRのCB高配合混合物を該クラム
表面に凝固させた。

それ以外は、実施例1と同様にして粉末ゴム
を製造した。処理クラムは乾燥中にもブロック
化することはなく、またブロック化性評価は2
であつた。

実施例8～14

クラム中のCBおよびオイルの含量、被覆層
のCB含量、被覆ゴムの使用量などを変化させ
た以外は、実施例7と同様にして粉末ゴムを製
造した。なお、実施例10は実施例2と同様に
被覆処理を2回行なつたものである。結果を第

第 2 表

実施例名		8	9	10	11	12	13	14
クラムの製造条件	ラテックス	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
	ゴム (♀)	38	38	38	40	36	32	28
	C B (♀)	29	21	21	31	17	17	9
	C B (PHR)	76	55	55	77	47	53	32
	オイル (♀)	25	25	25	25	25	25	25
	オイル (PHR)	66	66	66	66	69	78	89
被覆処理条件	ゴム (♀)	2	2	1 + 1	0.4	4	8	12
	ゴム (%)	5.3	5.3	5.3	1.0	11.1	25.3	4.3
	C B (♀)	4	12	6 + 6	2.4	16	16	24
	C B (PHR)	200	600	$\frac{600}{600}$	600	400	200	200
	C B (%)	12	36	36	7	48	48	73
	組成							
粉末ゴム	C B (PHR)	83	83	83	83	83	83	83
	オイル (PHR)	63	63	63	63	63	63	63
	ブロック化性評価	4	2	0	4	3	5	5

比較例 1

比較例 2

実施例 1 で得られたクラムスラリーに、SBR
ラテックスを加えることなく C B 水スラリー
10 g (全 C B 量に対して 6 %) のみを加えて、
C B をクラム表面に被覆することを試みたが、
クラム表面には充分被覆されず、添加した C B

实施例 15

上記クラムを含有する酸性 ($\text{pH}=4$) の凝固混合物スラリー液に、5%水酸化ナトリウム水溶液を5ml添加し、 $\text{pH} 7$ とした。さらに上記と同一のSBRラテックス9g、およびCB水スラリー100gからなる混合物を添加し、5分間攪拌した。次いでこのスラリー液に5%硫酸アルミニウム水溶液4ml加えて、CB400PHRのCB高配合混合物を上記クラム表面に凝固させた。

上述のように、クラムを分離したあとのセラム水の取扱いに難点があつた。また、被覆処理したクラムをとり出し、実施例ノと同様に乾燥したが、ブロック化性評価は7であり、この点においても劣るものであつた。

比較例 3

それ以外は実施例ノと同様にして粉末ゴムを製造した。生成した粉末ゴムのブロック化性評価は3であり、粉末ゴムとしてすぐれているも

の、C B 高配合混合物のクラム表面への凝固時に添加したC Bの一部がゴムと一体化することなく、遊離のC Bとして凝固セラム中に残留し、C Bを除く為の廃液処理が必要であつた。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一

ほか1名